

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-179236

(43) 公開日 平成9年(1997)7月11日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C 1/498	5 0 2		G 0 3 C 1/498	5 0 2
C 0 9 B 23/00			C 0 9 B 23/00	L

審査請求 有 請求項の数 2 F D (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願平8-351785

(22) 出願日 平成8年(1996)12月12日

(31) 優先権主張番号 9 5 2 0 3 4 9 2 . 4

(32) 優先日 1995年12月14日

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 593194476

アグファ-ゲヴェルト・ナームローゼ・フ
エンノートシャツプ
ベルギー・ビー2640モルトセル・セプテス
トラート27

(72) 発明者 エリツク・キーケンス

ベルギー・ビー2640モルトセル・セプテス
トラート27・アグファ-ゲヴェルト・ナ
ームローゼ・フエンノートシャツプ内

(74) 代理人 弁理士 小田島 平吉

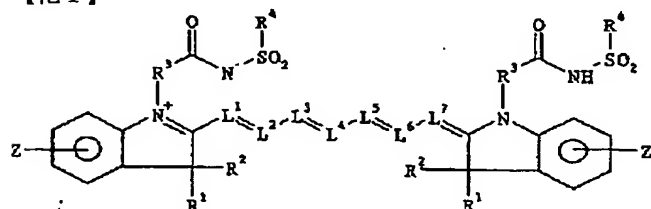
(54) 【発明の名称】 感光要素において用いるための新規な種類の非増感赤外色素

(57) 【要約】

【課題】 赤外増感写真—又はフォトサーモグラフィー材料においてハレーション防止—、アキュタンス—又はフィルター色素として適している新規な種類の赤外吸収化合物を提供すること。

【解決手段】 下記一般式：

【化1】



〔式中、Zは水素、あるいは1つ又はそれ以上の置換基、あるいは縮合芳香環、例えばフェニレンを完成させるために必要な原子を示し、R¹及びR²はそれぞれ独立して水素又は置換されていることができる低級 (C₁—C₃) アルキルを示し、R³は置換されていることができる低級 (C₁—C₃) アルキレンを示し、R⁴は置換されていることができるアルキル又はアリール基を示し、L

¹—L⁷のそれぞれは置換されていることができるメチン基を示し、それらの置換基は一緒に結合してそれ自身が置換されていることができる追加的環を形成することができ、Yは水素又は1つもしくはそれ以上の置換基を示し、但し、化合物は最高で4つの酸性置換基を含む〕により示される赤外吸収性化合物あるいはそれらの外部塩。

1

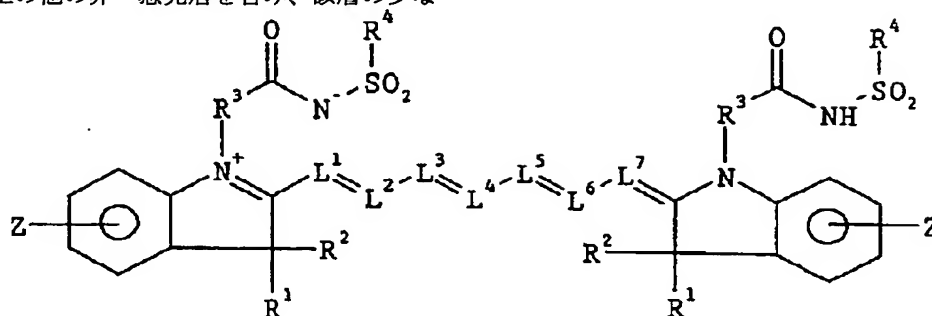
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1層の感光層及び場合により1層又はそれ以上の他の非感光層を含み、該層の少な

くとも1層が下記一般式 (I) :

【化1】



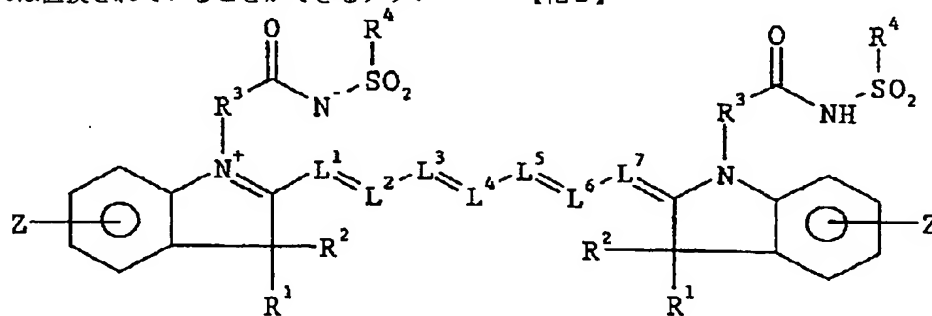
(I)

【式中、Zは水素、あるいは1つ又はそれ以上の置換基、あるいは縮合芳香環、例えばフェニレンを完成させるために必要な原子を示し、R¹及びR²はそれぞれ独立して水素又は置換されていることができる低級 (C₁ - C₃) アルキルを示し、R³は置換されていることができる低級 (C₁ - C₃) アルキレンを示し、R⁴は置換され

基を示し、それらの置換基は一緒に結合してそれ自身が置換されていることができる追加的環を形成することができ、Yは水素又は1つもしくはそれ以上の置換基を示し、但し、化合物は最高で4つの酸性置換基を含む】により示される赤外吸収性化合物あるいはそれらの外部塩を含むことを特徴とする感光材料。

【請求項2】 下記一般式 (I) :

【化2】



(I)

【式中、Zは水素、あるいは1つ又はそれ以上の置換基、あるいは縮合芳香環、例えばフェニレンを完成させるために必要な原子を示し、R¹及びR²はそれぞれ独立して水素又は置換されていることができる低級 (C₁ - C₃) アルキルを示し、R³は置換されていることができる低級 (C₁ - C₃) アルキレンを示し、R⁴は置換されていることができるアルキル又はアリール基を示し、L¹ - L⁷のそれぞれは置換されていることができるメチン基を示し、それらの置換基は一緒に結合してそれ自身が置換されていることができる追加的環を形成することができ、Yは水素又は1つもしくはそれ以上の置換基を示し、但し、化合物は最高で4つの酸性置換基を含む】により示される赤外吸収性化合物あるいはそれらの外部塩。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の分野】 本発明は新規な型の赤外吸収化合物及び

これらの化合物を含む写真材料に関する。

【0002】

【発明の背景】 ハロゲン化銀写真材料に挿入される吸光色素は、フィルター色素、アキュータンス色素又はハレーション防止色素としてのそれらの利用を含む多様な目的を達成することができる。

【0003】 非感光性上層又は中間層に存在する場合、それらは典型的にフィルター色素として働き、露光源の光のスペクトルの望ましくない部分を除去する。周知の例は、青光が緑感性及び赤感性層に到達するのを妨げるためにカラー写真材料中に通常存在するイエローフィルターである。他の例は通常上部保護層に存在するUV吸収化合物により形成され、それはカラー現像により形成される画像色素の光化学的劣化を防ぐ。有用なUV吸収剤の例は米国特許第3,723,154号のシアノメチルスルホン誘導メロシアン類、米国特許第2,739,888、3,253,921、3,25

20

40

50

0, 617及び2, 739, 971号のチアゾリドン類、ベンゾトリアゾール類及びチアゾロチアゾール類、ならびに米国特許第3, 125, 597号のヘミオキノール類を含む。

【0004】他方、乳剤層中に存在する場合、吸光色素はいわゆる「アキュタンス色素」又は「スクリーニング色素」として働くことができ、乳剤粒子による光の横向きの散乱を減少させることにより画像の鮮鋭度を向上させる。

【0005】第3の用途において吸光色素は「ハレーション防止色素」として働き、支持体による乳剤層中への光の上向きの反射を減少させることにより画像の鮮鋭度を向上させる。この目的のために、色素を乳剤層と支持体の間の非感光層である下塗りに挿入することができ、あるいはそれをベース自身に挿入することができ、あるいは好ましくはそれは写真材料の1層又はそれ以上の裏引き層に存在することができる。

【0006】従来の写真材料と別に、吸光色素はいわゆるフォトサーモグラフィー材料、例えば最初に3Mにより開発されたいわゆるドライシルバー法に基づく材料において類似の目的のために有用である得る。それはハロゲン化銀の光捕獲能力をペヘン酸銀などの有機銀塩の画像形成能力と組み合わせる触媒的過程である。古典的にはハロゲン化銀、好ましくは臭化銀がペヘン酸銀をブロミドイオンと反応させることによりその場で形成される。この過程の結果は、直径が500オングストロームより小さく、ペヘン酸銀に触媒的に近接して位置する臭化銀の非常に微細な粒子の形成である。露光は臭化銀結晶における光分解的還元を引き起こし(潜像形成)、高温において有機銀塩の金属銀への還元の触媒作用を可能にする位置に銀核を与え、かくして視覚濃度を生む。この方法の欠点は、非露光領域にハロゲン化銀が残る、それが老化すると焼出し銀を形成し、それにより最小濃度をおそらくいくつかの目的には許容され得ない程度に増加させることである。ドライシルバー法についての詳細はUSP 3, 457, 075, 3, 839, 049, 4, 260, 677及びJ. Phot. Sci., Vol. 41 (1993), p. 108に見いだすことができる。

【0007】可視分光領域において吸収する有用な色素は例えば米国特許第2, 697, 037号の着色顔料、米国特許第2, 274, 782号のピラズロンオキノール色素、米国特許第3, 423, 207号のステリル及びブタジエニル色素、米国特許第2, 956, 879号のジアリールアゾ色素、米国特許第2, 527, 583号のメロシアン色素、米国特許第3, 486, 897号、米国特許第3, 652, 284及び3, 718, 472号のメロシアン及びオキノール色素、ならびに米国特許第3, 976, 661号のエナミノヘミオキノール色素を含む。吸収色素は米国特許第4, 09

2, 168号、ヨーロッパ特許0 274723及びヨーロッパ特許0 299 435に開示されているような粒子分散液として加えることができる。

【0008】近年、記録装置の露光源がレーザー装置である画像記録の新規な方法が現れた。例えば露光装置としてのレーザーの1つの用途が、放射線写真情報のハードコピーが与えられねばならない放射線写真的監視写真(radiographic monitoring photography)の分野にある。他の用途は写真植字及びイメージセッティング(image setting)のプリプレスの分野にあり、その場合露光源としてArイオンレーザー、He-Neレーザー又はレーザーダイオードとも呼ばれるソリッドステート半導体レーザーを用いる記録計が販売されている。後者の型のレーザー、レーザーダイオードは他のレーザーの型と比較して、低いコスト価格、小さい寸法、長い寿命及び音響的一光学的変調器を必要としないなどの利点を示す。一般にこれらの半導体レーザービームの発光波長は700nmより長く、ほとんど750nmより長い。従ってそのようなレーザーダイオードを用いる装置による露光に適した写真材料は放射線スペクトルの近赤外領域に関して増感されなければならない。赤外増感写真材料は写真技術においてほんの少し前に知られた。過去も現在も、周知の初期の用途の1つは空中写真である。半導体レーザー装置と共に用いられるのに適した写真材料は日本特許出願公開第61752/85号及び米国特許第4, 784, 933号に開示されている。商業的赤外増感フィルム及び印画紙はEastman Kodakにより“Proceedings Lasers in Graphics, Electronic Publication in the '80's, Vol 2 (1985年9月) p. 508において公表され、後に市場に出された。Agfa-Gevaert N. V. 及びFuji PhotoFilm Co. を含む他の製造者が続いた。レーザーダイオード露光を用いるイメージセッター(image setter)の例はBayer Co., Agfa部により販売されているPROSET 9800及びELAN装置である。

【0009】医学的画像形成の目的のためのドライシルバー法に基づく赤外増感フォトサーモグラフィー材料は3MによりDry Viewの商品名の下に販売されている。

【0010】赤外増感要素は赤外スペクトル増感剤(下に記載の参照文献を参照されたい)を含まなければならないが、それはフィルター、アキュタンスー及び/又はハレーション防止色素として用いるための1種又はそれ以上の非増感赤外吸収色素を含むのが好ましい。

【0011】適した非増感赤外色素は当該分野における多数の開示及び特許出願、例えば米国特許第4, 88

10

20

30

40

50

6, 733, 5, 075, 205, 5, 077, 186, 5, 153, 112, 5, 244, 771号から、日本未審査特許公開 (K o k a i) 第01-253734、01-253735、01-253736、01-293343、01-234844、02-3037、02-4244、02-127638、01-227148、02-165133、02-110451、02-234157、02-223944、02-108040、02-259753、02-187751、02-68544、02-167538、02-201351、02-201352、03-23441、03-10240、03-10239、03-13937、03-96942、03-217837、03-135553、03-235940号から、ならびにヨーロッパ公開特許出願公開番号0 483 740、0 502 508、0 523 465、0 539 786、0 539 978、0 530 511及び0 568 022から、ならびに国際特許公開WO 95/07822から選ばれることができる。このリストは徹底的なものではなく、幾分最近の開示に限られている。赤外吸収色素に関する比較的古い開示は例えばヨーロッパ特許0 251 282、ヨーロッパ特許0 288 076及び米国特許第4, 839, 265号を含む。

【0012】上記に挙げた赤外色素に関する特許の大部分はインドレン核を有するヘプタメチンシアニン類、ならびにキノリン核を有するペンター及びヘプタメチンシアニン類を含み、それらは水可溶化基としてスルホン酸基又はそれらの塩を含有する。これらの化合物は優れた赤外ハレーション防止色素であるが、スルホン酸置換基がそれらを通常のコートニング条件下で拡散性にしている。他方、先行技術から、ハレーション防止色素

(赤外色素に限らず) を、それらの分子構造に可溶化基としてカルボン酸基を与えることにより拡散に対して抵抗性に行うことが知られている。中性のpHにおいてこれらの色素は非一拡散性固体粒子分散液として存在するが、それらはアルカリ性現像液の影響下で可溶性及び拡散性となる。例えば米国特許第5, 075, 205号は-COOH基を有するインドアニリン型の赤外吸収色素を開示している。日本特許出願番号03-13937は、可溶化基として-COOHを有するヘプタメチンシアニンの固体粒子分散液につき記載している。米国特許第4, 940, 654号に従うと、他の可溶化基を、それらのpKa値が適した範囲内にあれば用いることができる。

【0013】本発明は赤外吸収非一増感色素についての説明を展開する。

【0014】本発明の目的は赤外増感写真又はフォトサーモグラフィー材料におけるハレーション防止、アキュタンス又はフィルター色素として適している新規な種類の赤外吸収性化合物を提供することである。

【0015】本発明のさらなる目的は、固体粒子分散液として導入することができ、通常のpHにおいて拡散に抵抗性であるがアルカリ性現像液条件下で可溶性及び拡散性となる赤外吸収性色素を提供することである。

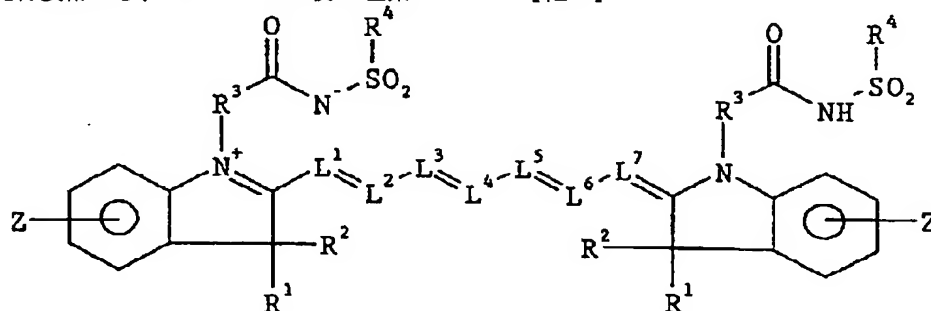
【0016】本発明のさらなる目的は以下の説明から明らかになるであろう。

【0017】

【発明の概略】本発明の目的は、少なくとも1層の感光層及び場合により1層又はそれ以上の他の非一感光層を含み、該層の少なくとも1層が以下の一般式(I) :

【0018】

【化3】



(I)

【0019】〔式中、Zは水素、あるいは1つ又はそれ以上の置換基、あるいは縮合芳香環、例えばフェニレンを完成させるために必要な原子を示し、R¹及びR²はそれぞれ独立して水素又は置換されていることができる低級(C₁-C₃)アルキルを示し、R³は置換されていることができる低級(C₁-C₃)アルキルを示し、R⁴は置換されていることができるアルキル又はアリール基を示し、L¹-L⁷のそれぞれは置換されていることがで

きるメチン基を示し、それらの置換基は結合してそれ自身が置換されていることができる追加的環を形成することができ、Yは水素又は1つもしくはそれ以上の置換基を示し、但し、化合物は最高で4つのアクリル置換基を含む〕により示される赤外吸収性化合物、あるいはそれらの外部塩(詳細な記載の部分で説明される通り)を含むことを特徴とする感光性材料を提供することにより実現される。

7

8

【0020】(I) 又は (II) の化合物は従来のハロゲン化銀写真材料に、又はドライシルバー型フォトサーモグラフィ要素に導入することができる。

【0021】

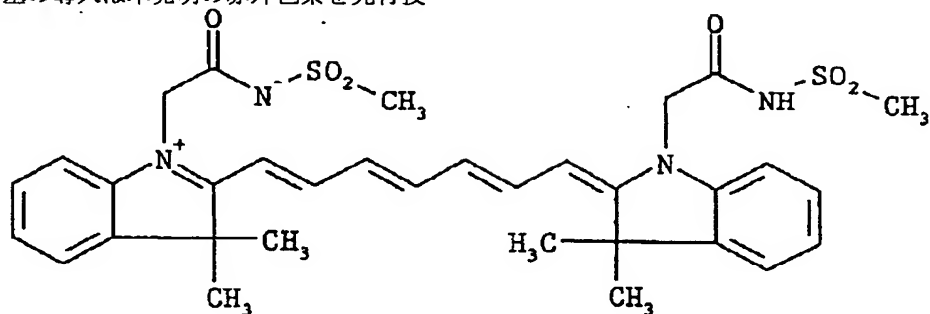
【発明の詳細な記載】 分子構造における $-R^3-CO-N-SO_2-R^4$ 基の導入は本発明の赤外色素を先行技

術を越えて新規なものとする。

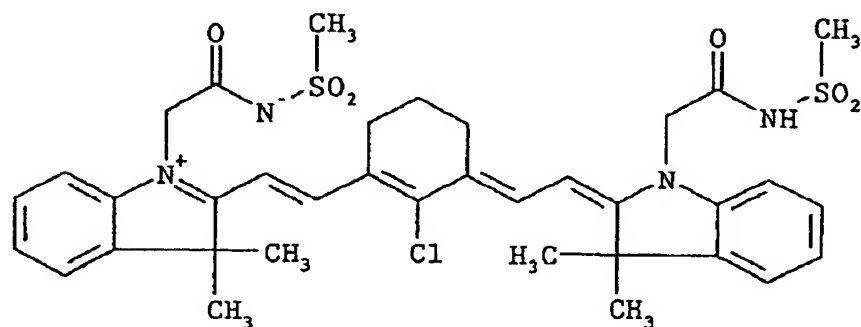
【0022】 本発明と関連して有用な色素のリストは以下の化合物を含むが、それがすべてではない：

【0023】

【化4】



D1



【化5】

【0024】

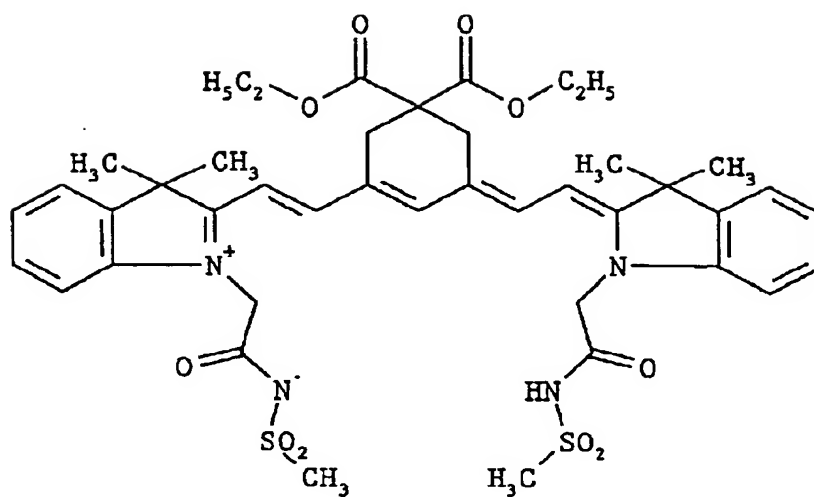
30

40

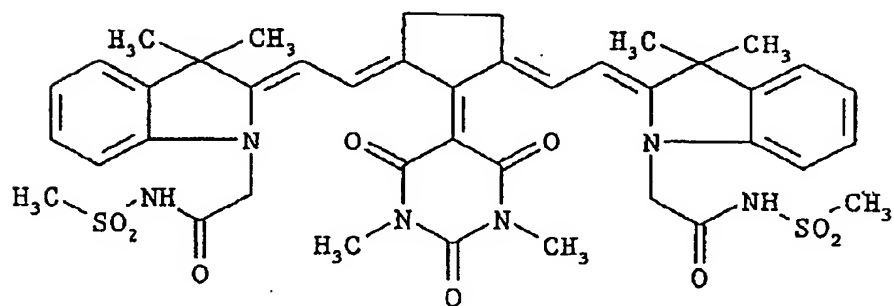
50

9

10



D3



D4

【0025】

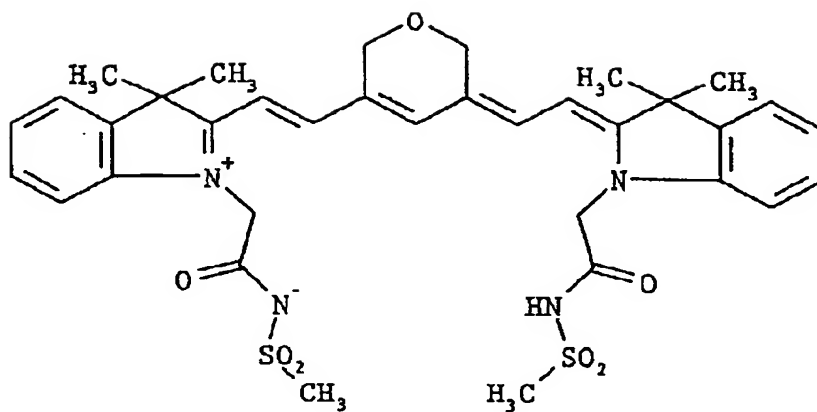
【化6】

40

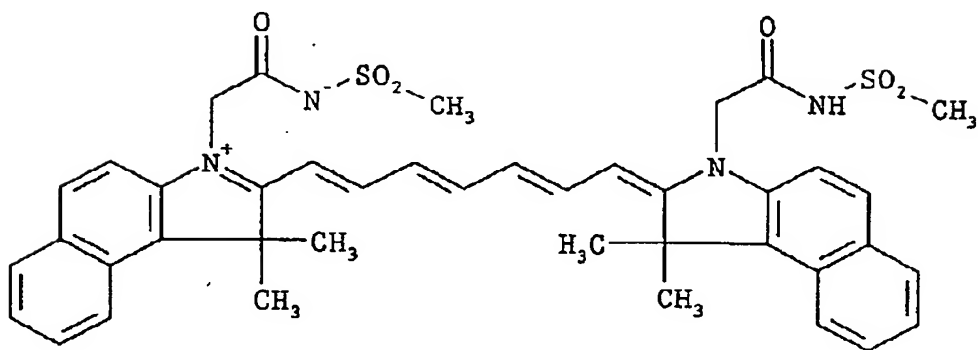
50

11

12



D5



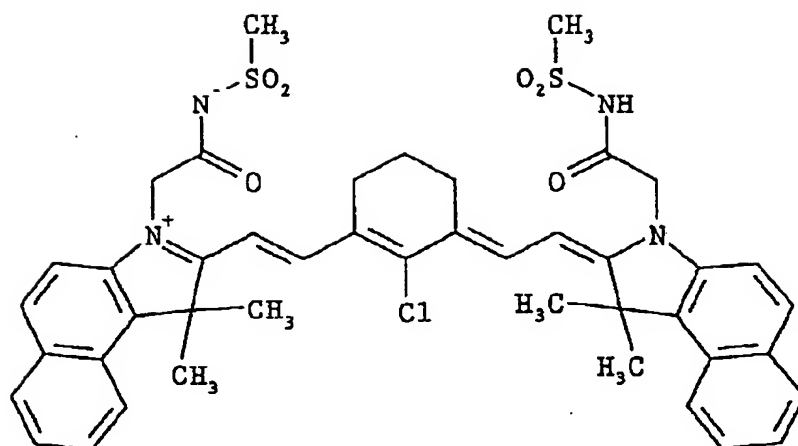
D6

【0026】

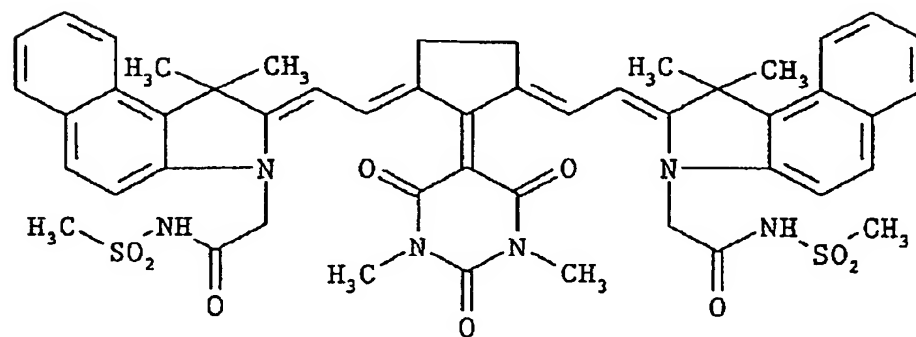
【化7】

13

14



D7



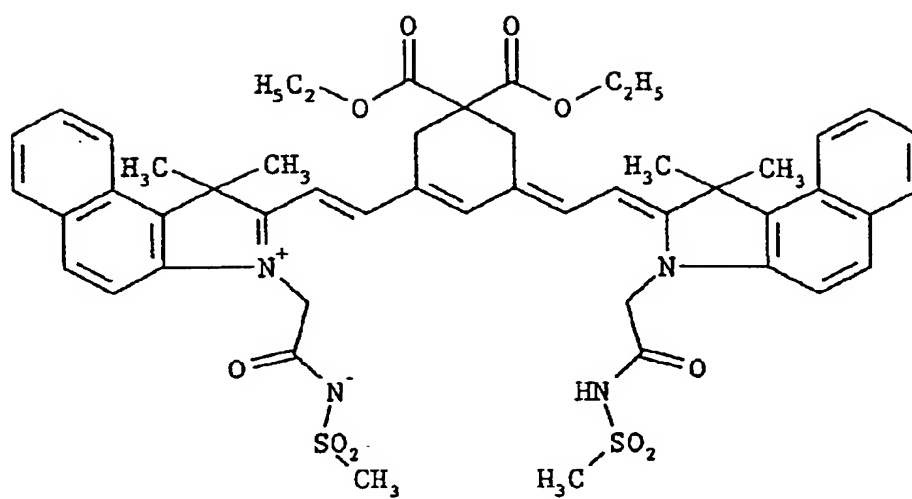
D8

【0027】

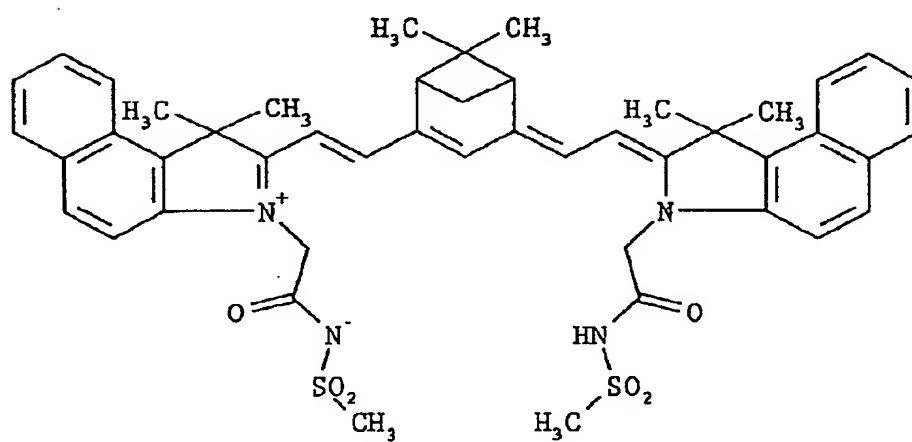
【化8】

15

16



D9



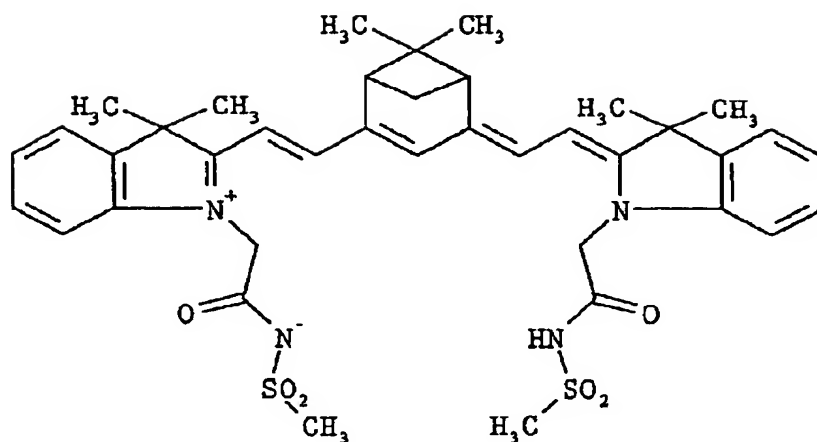
D10

【0028】

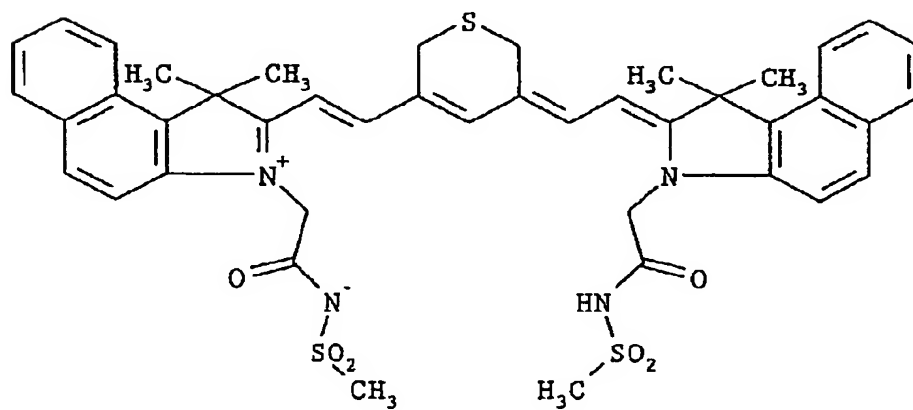
【化9】

17

18



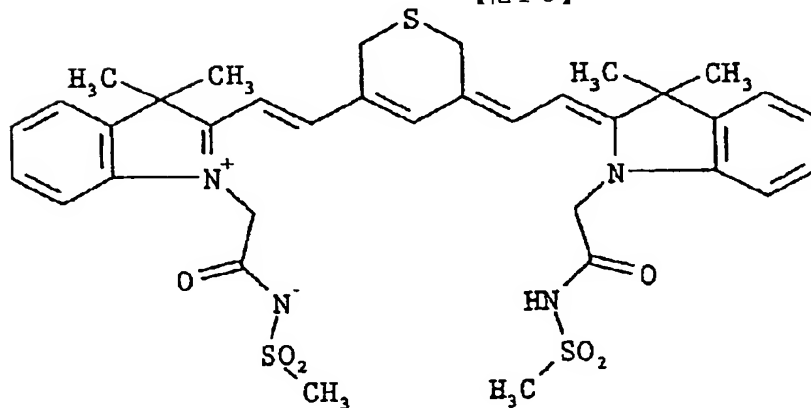
D11



D12

【0029】

【化10】



【0030】赤外吸収性化合物の一般式及び実際の例はそれらの分子内塩の形態で書かれる。しかし化合物は外部塩としても用いることができ、これらの形態も本発明の範囲に属する。塩の形成の2種類の方法が可能である。一方で、左の核の $-\text{CO}-\text{N}^+-\text{SO}_2-\text{R}^4$ 部分の

50

$-\text{N}^-$ 基を $-\text{NH}-\text{X}^-$ により置き換えることができ、ここで X^- は負の対イオン、例えば Cl^- 、 Br^- などである。他方、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}^4$ 部分を $-\text{N}^+-\text{M}^+$ により置き換えることができ、ここで M^+ はカチオン、例えば Na^+ 又は K^+ 、あるいは (H^+) （塩基）、

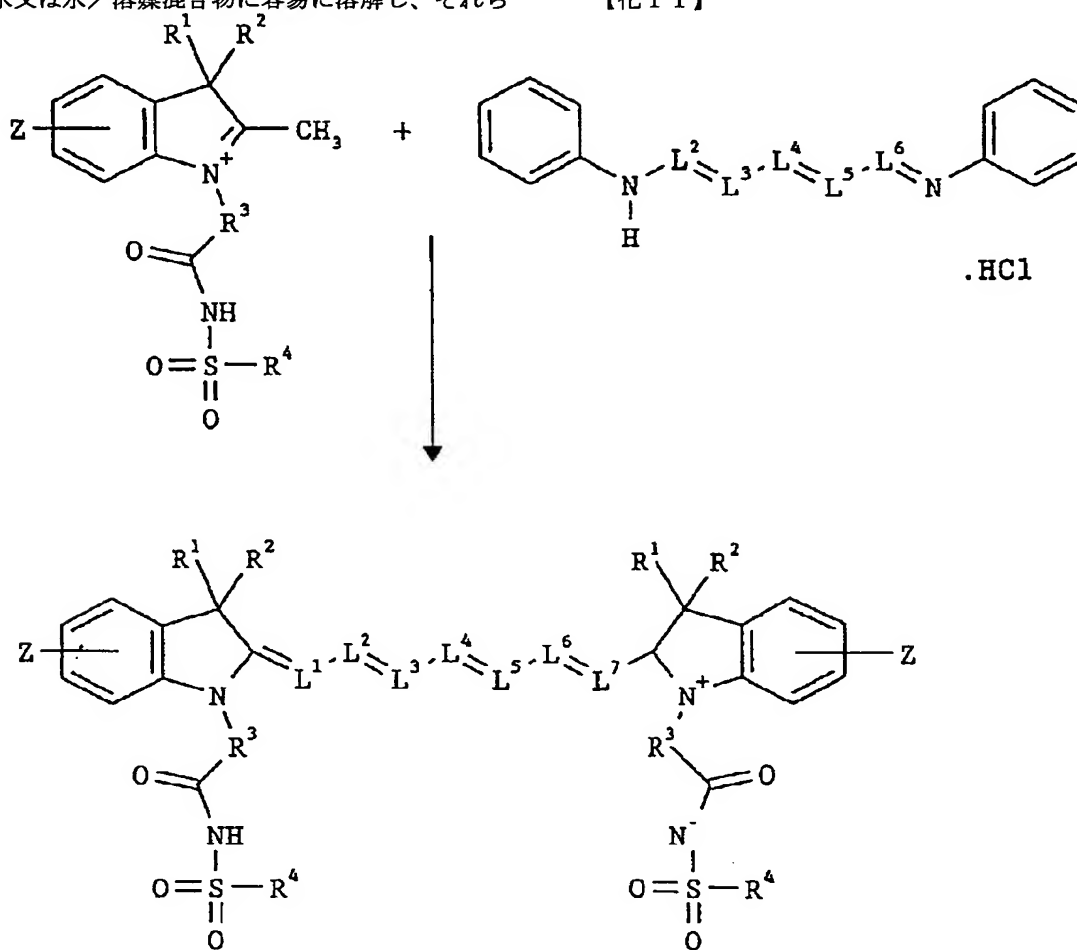
例えば (H・トリエチルアミン)⁺、(H・ピリジン)⁺、(H・モルホリン)⁺、(H・DBU)⁺ (DBU=1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデカ-7-エン)、及び (H・DABCO)⁺ (DABCO=1, 4-ジアザビシクロ [2. 2. 2] オクタン) を示す。塩の形成の後者の場合は、これらの塩が中性の pH において水又は水/溶媒混合物に容易に溶解し、それら

をコーティング溶液に容易に導入することができるので好ましい。最も好ましい塩の形態はトリエチルアミン塩及びDBU塩である。

【0031】本発明の赤外色素の一般的合成は以下のスキームにより示すことができる：

【0032】

【化11】



【0033】実際の赤外吸収性化合物は赤外増感感光材料に挿入するために有用である。これはハロゲン化銀の化学に基づく従来の写真材料であることができる。この場合ハロゲン化銀乳剤は感光性光 (sensitive light) - 捕獲化学種として、及び現像すると濃度生成化学種としての両方に働く。別の場合化合物はドライシルバー型フォトサーモグラフィ要素に挿入することができる。この実施態様の場合、ハロゲン化銀は古典の写真要素と比較して低い被覆率でのみ存在する。露光されて生成されるハロゲン化銀の潜像は単に、熱現像の間の濃度生成化学種である有機銀塩、例えばペヘン酸銀の化学的還元のための触媒中心として働く。

【0034】ほとんどの目的の場合、感光材料の感光層は単層から成るが、原則的には二重又は多重乳剤層も存在し得る。

【0035】本発明に従って用いられるハロゲン化銀乳剤のハライド組成は特別に限定されず、例えば塩化銀、臭化銀、ヨウ化銀、塩化臭化銀、臭化ヨウ化銀及び塩化臭化ヨウ化銀から選ばれるいずれの組成であることもできる。

【0036】感光性乳剤は、例えば P. Glafkides により "Chemie et Physique Photographique", Paul Montel, Paris (1967) において、G. F. Duffin により "Photographic Emulsion Chemistry", The Focal Press, London (1966) において、及び V. L. Zelikman et al により "Making and Coating Photographic Emulsion", The Focal P

ress, London (1966) において記載されている通り、種々の方法に従って可溶性銀塩及び可溶性ハライド類から製造することができる。それらはハライド及び銀溶液を温度、濃度、添加の順序及び添加の速度の条件を部分的に又は完全に制御して混合することにより製造することができる。ハロゲン化銀はシングルジェット法 (single-jet method)、ダブルジェット法 (double-jet method)、転化法 (conversion method) 又はこれらの種々の方法の変法に従って沈澱させることができる。

【0037】本発明に従って用いられる写真乳剤のハロゲン化銀粒子は立方又は八面体形態などの規則的な結晶形態を有することができ、あるいはそれらは遷移形態を有することができる。それらは球状形態又は平板状形態などの不規則な結晶形態を有することもでき、あるいは他の場合、該規則的な及び不規則な結晶形態の混合物を含む複合結晶形態を有することができる。

【0038】ハロゲン化銀粒子は多層粒子構造を有することができる。簡単な実施態様に従うと、粒子はコア及びシェルを有することができ、それらは異なるハライド組成を有することができ及び／又はドーパの添加などの種々の修正を受けていることができる。異なる組成のコア及びシェルを有する他に、ハロゲン化銀粒子は間に種々の層を含むこともできる。

【0039】種々に製造された2種又はそれ以上のハロゲン化銀乳剤を混合し、本発明に従って用いるための写真乳剤を形成することができる。

【0040】写真材料のためのハロゲン化銀粒子の平均寸法は0.05~1.0ミクロン、好ましくは、0.2~0.5ミクロンの範囲であることができる。フォトサーモグラフィ要素の場合、平均寸法は0.1μより小さいのが好ましい。ハロゲン化銀粒子の寸法分布は均一分散又は不均一分散であることができる。

【0041】ハロゲン化銀結晶にRh³⁺、Ir⁴⁺、Ir³⁺、Cd²⁺、Zn²⁺又はPb²⁺をドーピングすることができる。

【0042】乳剤は通常の方法で、例えば透析により、凝集及び再分散により、又は限外濾過により脱塩することができる。

【0043】感光性ハロゲン化銀乳剤は、例えば上記のP. Glafkidesにより“Chemie et Physique Photographique”において、上記のG. F. Duffinにより“Photographic Emulsion Chemistry”において、上記のV. L. Zelikman et alにより“Making and Coating Photographic Emulsion”において、及びH. Friesserによる出版及びAkademische Verlagsgesellschaft

ft (1968) による公開の“Die Grundlagen der Photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden”において記載されている通り、化学的に増感されるのが好ましい。該文献に記載されている通り、化学増感は少量の硫黄含有化合物、例えばチオ硫酸塩、チオシアナート、チオウレア類、亜硫酸塩類、メルカプト化合物及びローダミン類の存在下で熟成させることにより行うことができる。乳剤は金-硫黄熟成剤を用いて、又は還元剤、例えばGB 789, 823に記載されているような錫化合物、アミン類、ヒドラジン誘導体、ホルムアミジンスルフィン酸及びシラン化合物を用いて増感することができる。化学増感は少量のIr、Rh、Ru、Pb、Cd、Hg、Tl、Pd、Pt又はAuを用いて行うこともできる。これらの化学増感法の1つ又はそれらの組み合わせを用いることができる。

【0044】フォトサーモグラフィ要素の場合、ハロゲン化銀は化学的に増感されなくとも良い。

【0045】両方の感光性実施態様の場合、分光赤外増感剤の存在は不可欠である。最も知られている種類の赤外増感物質は長鎖シアニン色素である。適した赤外増感色素は例えば米国特許第2,095,874、2,095,856、2,955,939、3,482,978、3,552,974、3,573,921、3,582,344、3,623,881及び3,695,888号に開示されている。

【0046】しかしほとんどの場合、得られる赤外感度は不十分であり、いわゆる超色増感に頼らなければならない。

【0047】超色増感はある分光領域において、どちらかの色素のみのいずれの濃度から生ずる増感よりも、又は色素の単なる付加効果から生ずる増感よりも大きい程度の増感を生ずる少なくとも2種の分光増感剤の組み合わせにより達成することができる。別の場合、超色増感は分光増感色素と他の添加物、例えば安定剤、カブリー防止剤、現像促進剤又は阻害剤、コーティング助剤、増白剤及び帯電防止剤の選択された組み合わせを用いて達成することができる。超色増感についての一般的総説がJames, The Theory of the Photographic Process, Fourth Edition, 1977, pp. 259-265に示されている。超色増感に関するいくつかの可能な機構がGilman, Photographic Science and Engineering, Vol. 18, 1974, pp. 418-430により議論されている。

【0048】1988年5月出版のResearch Disclosure Item 28952に記載されている種類の有効な超色増感剤はチアゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、あるいは置換されてい

る、又はされていないことができるキノリン環系を含有し、少なくとも1つの陰性基、例えばハロゲン、スルホ、スルホンアミド、カルボキシ及びフェニルも含む水溶性ヘテロ環式メルカプト化合物を含む。これらの化合物は近赤外分光領域で増感するペンターもしくはペンタメチンシアニン色素、又はテトラメチンもしくはヘキサメチンメロシアニン色素と組み合わせられるのが好ましい。

【0049】スチルベン誘導体は当該技術分野において長い間、赤外増感色素と組み合わせられて有効な超色増感剤として知られている。例えば1972年10月3日発行の米国特許第3,695,888号は、いくつかの特定の型のトリカルボシアニン色素と組み合わせられたスルホン化ビス(1,3,5-トリアジン-2-イルアミノ)-スチルベン化合物を開示している。米国特許第4,603,104号は赤外増感乳剤の組み合わせ、ビス(1,3,5-トリアジン-2-イルアミノ)-スチルベン化合物及びいくつかの特定の安定剤、例えばアールメルカプトテトラゾール類の特許請求している。米国特許第4,677,053号は、ビス(1,3,5-トリアジン-2-イルアミノ)-スチルベン類と組み合わせられたキノリン核を含む赤外増感剤を開示している。日本特許出願公開昭61-134755号はベンゾピリロシアニン色素及びビス-トリアジニル-もしくはビス-ピリミジール-イミノ-スチルベンの組み合わせにつき記載している。日本特許出願公開昭62-035343号及び日本特許出願公開平01-097947号はスチルベン誘導体と組み合わせたいくつかのヘキサメチンローダニン型増感剤を開示している。

【0050】本発明に従って用いるための感光性組成物はカブリの形成を防ぐ、又は感光要素の作製又は保存の間の、あるいはそれらの処理の間の写真特性を安定化する化合物を含むことができる。カブリ防止剤又は安定剤として多くの既知化合物をハロゲン化銀乳剤に加えることができる。適した例は、例えばヘテロ環式窒素含有化合物、例えばベンゾチアゾリウム塩、ニトロイミダゾール類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、プロモベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアジニール類、アミノトリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ニトロベンゾトリアゾール類、メルカプトテトラゾール類、メルカプトピリミジン類、メルカプトトリアジン類、ベンゾチアゾリン-2-チオン、オキサゾリン-チオン、トリアザインデン類、テトラアザインデン類及びペンタアザインデン類、特にBirrによりZ. Wiss. Phot. 47(1952), pages 2-58に記載されているもの、トリアゾロピリミジン類、例えばGB 1,203,757、GB 1,209,146、JA-A ppl. 75-39537及びGB

1,500,278に記載されているもの、ならびに米国特許第4,727,017号に記載されている7-ヒドロキシ-s-トリアゾロー[1,5-a]-ピリミジン類、ならびに他の化合物、例えばベンゼンチオスルホン酸、ベンゼンチオスルフィン酸及びベンゼンチオスルホン酸アミドである。カブリ防止化合物として用いることができる他の化合物は金属塩、例えば水銀又はカドミウム塩、及びResearch Disclosure No 17643(1978), Chapter V Iに記載されている化合物である。

【0051】カブリ防止剤又は安定剤はハロゲン化銀乳剤に、それらの熟成の前、その間又はその後に加えることができ、これらの化合物の2種又はそれ以上の混合物を用いることができる。

【0052】フォトサーモグラフィ材料の場合、さらに特定の種類の安定剤、例えば米国特許第4,036,650号、米国特許第4,411,985号、米国特許第4,546,075号、ヨーロッパ特許0107093、ヨーロッパ特許0223606、米国特許第5,041,368号、ヨーロッパ特許0600587、ヨーロッパ特許0605981などに開示されているものが好ましい。これらの特定の安定剤のいくつかの種類はハロゲン原子をそれらの分子構造内に含む。

【0053】ハロゲン化銀の他に、感光層の別の必須の成分は結合剤である。従来の写真要素の場合、結合剤は親水性コロイド、好ましくはゼラチンである。しかしゼラチンは部分的に、又は全体的に合成、半-合成又は天然ポリマーにより置換されることができる。ゼラチンのための合成置換物は例えばポリビニルアルコール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸及びそれらの誘導体、特にそれらのコポリマーである。ゼラチンのための天然置換物は例えばゼイン、アルブミン及びカゼインなどの他のタンパク質、セルロース、糖類、澱粉及びアルギン酸塩である。一般にゼラチンのための半-合成置換物は修飾天然産物、例えばアルキル化又はアシル化剤を用いたゼラチンの転化により、あるいはゼラチンへの重合可能なモノマーのグラフト化により得られるゼラチン誘導体、ならびにセルロース誘導体、例えばヒドロキシアルキルセルロース、カルボキシメチルセルロース、フタロイルセルロース及び硫酸セルロースである。

【0054】写真要素の結合剤は、特に用いられる結合剤がゼラチンの場合、適した硬膜剤、例えばエポキシド型のもの、エチレンイミン型のもの、ビニルスルホン型のもの、例えば1,3-ビニルスルホン-2-プロパノール、クロム塩、例えば酢酸クロム及びクロムミョウバン、アルデヒド類、例えばホルムアルデヒド、グリオキサール及びグルタルアルデヒド、N-メチロール化合物、例えばジメチロールウレア及びメチロールジメチル

ヒダントイン、ジオキサン誘導体、例えば2, 3-ジヒドロキシジオキサン、活性ビニル化合物、例えば1, 3, 5-トリアクリロイル-ヘキサヒドロ-s-トリアジン、活性ハロゲン化合物、例えば2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジン、ならびにムコハロゲン酸類、例えばムコ塩酸及びムコフェノキシ塩酸を用いて硬膜することができる。これらの硬膜剤は単独で又は組み合わせる用いることができる。結合剤は速一反応性硬膜剤、例えば米国特許第4, 063, 952号に記載されている種類のカルバモイルピリジニウム塩を用いて硬膜することもできる。

【0055】フォトサーモグラフィ要素の場合、親水性結合剤は通常存在せず、感光性コーティング組成物は有機溶媒からコーティングされる。この場合、結合剤はフィルム形成ポリマー、例えば酢酸酪酸セルロース又はポリビニルアルコールであることができる。BUTVAR B76及びB79, Monsanto Co., などのポリビニルアセタールを用いるのが好ましい。

【0056】本発明の写真要素はさらに種々の種類の界面活性剤を、写真乳剤層又は少なくとも1層の他の親水性コロイド層に含むことができる。適した界面活性剤には非イオン性活性剤、例えばサポニン類、アルキレンオキシド類、例えばポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール/ポリプロピレングリコール縮合生成物、ポリエチレングリコールアルキルエーテル類又はポリエチレングリコールアルキルアリアルエーテル類、ポリエチレングリコールエステル類、ポリエチレングリコールソルビタンエステル類、ポリアルキレングリコールアルキルアミン類又はアルキルアミド類、シリコンポリエチレンオキシド付加物、グリシドール誘導体、多価アルコール類の脂肪酸エステル類及び糖類のアルキルエステル類；カルボキシ、スルホ、ホスホ、硫酸もしくはリン酸エステル基などの酸基を含むアニオン性活性剤；両性活性剤、例えばアミノ酸類、アミノアルキルスルホン酸類、アミノアルキルサルフェート類又はホスフェート類、アルキルベタイン類、ならびにアミンNオキシド類；ならびにカチオン性活性剤、例えばアルキルアミン塩類、脂肪族、芳香族又はヘテロ環式第4アンモニウム塩、脂肪族又はヘテロ環含有ホスホニウム又はスルホニウム塩が含まれる。そのような界面活性剤は種々の目的で、例えばコーティング助剤として、帯電を防止する化合物として、滑り性を向上させる化合物として、分散乳化を促進する化合物として、及び接着を防止又は軽減する化合物として、ならびに写真特性、例えばより高いコントラスト、増感及び現像促進を向上させる化合物として用いることができる。好ましい界面活性コーティング剤は過フッ化アルキル基を有する化合物である。

【0057】本発明と関連する感光要素はさらに種々の他の添加剤、例えば写真要素の寸法安定性を向上させる化合物、UV吸収剤、スペーシング剤及び可塑剤を含む

ことができる。

【0058】本発明と関連する感光材料の支持体は透明のベース、好ましくは有機樹脂支持体、例えば硝酸セルロースフィルム、酢酸セルロースフィルム、ポリビニルアセタールフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、あるいはポリ-アルファ-オレフィンフィルム、例えばポリエチレン又はポリプロピレンフィルムであることができる。そのような有機樹脂フィルムの厚さは0.07~0.35mmに含まれるのが好ましい。これらの有機樹脂支持体は下塗り層がコーティングされているのが好ましい。他方、写真材料の支持体は紙ベース、好ましくはポリエチレン又はポリプロピレン塗布紙ベースであることができる。

【0059】本発明の感光材料はそれらの特定の用途に依存していずれの手段又はいずれの化学品によっても処理されることができる。写真植字又はイメージセッティングのためのグラフィックアーツの分野における従来のハロゲン化銀赤外感性要素の場合、それらは従来のフェニドン/ヒドロキノン現像液、あるいは現像液を含むアスコルビン酸又は誘導体、及び従来のチオ硫酸ナトリウムもしくはアンモニウム含有定着液を含むいわゆる「ラピッド・アクセス (Rapid Access)」化学薬品において処理されるのが好ましい。現像時間は通常約35℃の温度において10~30秒である。別の場合それらはいわゆる「ハード・ドット・ラピッド・アクセス (hard dot Rapid Access)」化学、例えばAgfa-Gevaert N. V. により販売されているAGFASTAR系において処理されることができる。自動再生が設けられた自動操作処理機、例えばAgfa-Gevaert N. V. により販売されているRAPILINE装置を用いるのが好ましい。

【0060】ドライシルバー型フォトサーモグラフィ要素の場合、現像は湿式化学品を用いない熱処理を含む。

【0061】以下の成分は実施例2~5及び比較実施例1のフォトサーモグラフィ記録材料の作製において用いた：

i) ベヘン酸銀/ハロゲン化銀乳剤層において：
GEL：フタロイルゼラチン、ROUSSELOTからの16875型；
ButvarTM B76：MONSANTOからのポリビニルブチラール；
LOWINOX：CHEM. WERKE LOWIからの2-プロピルービス（2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル）メタン；
PHP：ピリジニウムヒドロブロミドパーブロミド；
CBBA：2-（4-クロロベンゾイル）安息香酸；
TMPS：トリプロモメチルベンゼンスルフィネート；

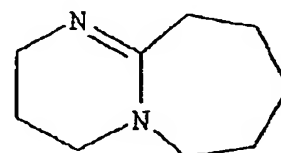
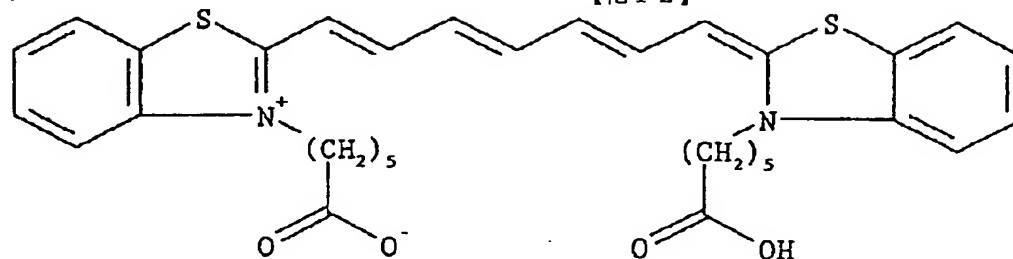
27

28

MBI : 2-メルカプトベンズイミダゾール ;
SENSI :

【0062】

【化12】



【0063】ii) 保護層において:

CAB : 酢酸酪酸セルロース、EASTMANからのCAB-171-15S ;

PMMA : ポリメチルメタクリレート、ROHM & HAASからのAcryloid™ K120N。

【0064】以下の実施例及び比較実施例は本発明を例示するが、そこに本発明を制限するものではない。

【0065】

【実施例】

実施例1

約830nmの赤外増感極大を有するように設計されたフォトサーモグラフィ材料に属する裏引き層をコーティングした。厚さが170μmの透明ポリエチレンテレフタレート支持体上にコーティングされたこれらの層は酢

酸酪酸セルロース (CAB) 又はポリビニルアルコール (PVA) であるポリマー結合剤について2.7g/m²の被覆率、及び赤外色素について25mg/m²の被覆率を有した。色素はそれらのトリエチルアミン塩又はDBU塩として挿入した。

【0066】表1a及び1bは異なる結合剤中の本発明のいくつかの色素のλ_{max} 値、830nmにおけるそれらの光学濃度、ならびに処理の前後の可視領域におけるそれらの副吸収 (side absorption) を示す。色素は可視分光領域において低い副吸収を有し、この副吸収が処理の加熱段階に間に増加しないことが重要である。

【0067】

表1a

CAB中のコーティング

色素	λ _{max}	OD (可視領域)		
		処理前	処理後	処理後
D1	762	0.025	0.033	0.044
D2	795	0.138	0.024	0.028
D3	760	0.059	0.029	0.035
D4	789	0.106	0.020	0.027
D5	763	0.073	0.031	0.033
D6	791	0.152	0.031	0.031
D7	832	0.278	0.013	0.010
D8	822	0.206	0.022	0.023
D9	793	0.171	0.027	0.032
D10	819	0.303	0.016	0.013

表1b

PVA中のコーティング

D1	762	0.024	0.020	0.011
D2	798	0.112	0.003	0.004
D3	765	0.006	0.009	0.012
D4	798	0.157	0.004	0.008

29

30

D5	767	0.038	0.017	0.016
D6	800	0.209	0.010	0.003
D7	832	0.410	0.001	0.000
D8	832	0.384	0.010	0.011
D9	801	0.161	0.000	0.004
D10	823	0.358	0.007	0.006

表 1 a 及び 1 b の結果から、D 7 及び D 8 が約 830 nm の分光領域のために最も適した色素であることが明らかである。PVA 中における濃度は一般に CAB 中におけるよりいくらか高い。

【0068】実施例 2～5 及び比較実施例 1

支持体

ポリエチレンテレフタレート (PET) 箔に、最初にその両側に、コロイドシリカ (表面積 100 m²/g) と混合された塩化ビニリデン-メチルアクリレート-イタコン酸 (88/10/2) の三元ポリマーラテックスを含む下塗り層をコーティングした。横方向に箔を延伸した後、箔は 175 μm の厚さを有し、下塗り層の三元ポ

リマー及びシリカの被覆率は PET-箔のそれぞれの側においてそれぞれ 170 mg/m² 及び 40 mg/m² であった。

10 【0069】ハレーション防止裏引き層

実施例 2～5 のフォトサーモグラフィ記録材料のハレーション防止裏引き層は、下塗りされた PET 支持体の片側に 2.7 g のポリビニルアルコール (PVA) 及び、表 2 において実施例 2～5 及び比較実施例 1 に関して、得られる材料の 830 nm における光学濃度と共に示されている量の色素 D08 の DBU (1, 8-ジアザビスクロ [5.4.0] ウンデセ-7-エン) 塩をコーティングすることにより作製した：

表 2

ハレーション防止裏引き 層が用いられる実施例	mg/m ² における 色素 D08 の被覆率	光学濃度 OD (830nm) 処理前
実施例 2	7	0.12
実施例 3	13	0.22
実施例 4	17	0.24
実施例 5	25	0.40
比較実施例 1	0	geen

ハロゲン化銀乳剤

9.7 モル% の臭化銀及び 3.1 モル% のヨウ化銀を含み、重量平均粒径が 50 nm のハロゲン化銀粒子を 3.11 重量%、分散剤としての 0.47 重量% の GEL を脱イオン水中に含むハロゲン化銀乳剤を、例えば T. H. James, "The Theory of the Photographic Process", Fourth Edition, Macmillan Publishing Co. Inc., New York (1977), Chapter 3, pages 88-104 に記載されているような従来のハロゲン化銀製造法を用いて製造した。

【0070】ベヘン酸銀/ハロゲン化銀乳剤

ベヘン酸銀/ハロゲン化銀乳剤は、65℃において 67 L の 2-ブタノール中の 6.8 kg のベヘン酸の溶液を、内容物の温度を 65℃に保持するために加熱された 400 L の容器に加え、攪拌しながら脱イオン水中の 0.25 M の水酸化ナトリウムの 76.8 L を加えることによりベヘン酸の 96% をベヘン酸ナトリウムに転化し、次いで攪拌しながら 40℃において 10.5 kg の上記のハロゲン化銀乳剤を加え、最後に攪拌しながら脱イオン水中の 0.4 M の硝酸銀を 48 L 加えることにより製造した。硝酸銀の添加が完了したら、容器の内容物を冷まし、沈澱を濾過し、洗浄し、水を用いてスラリー化

し、再び濾過し、最後に 40℃で 72 時間乾燥した。

【0071】次いでベヘン酸銀に関して 9.7 モル% のハロゲン化銀及び 2.4 モル% のベヘン酸を含む 8.97 g の乾燥粉末を 38.39 g の 2-ブタノール中の 9.15 g の Butvar™ B76 の溶液中に従来の分散法を用いて分散させ、32 重量% の分散液を得た。次いで 28.33 g の 2-ブタノール中の 3.31 g の Butvar™ B76 の溶液を加え、24.3 重量% の分散液を得た。

【0072】ベヘン酸銀/ハロゲン化銀乳剤層のコーティング及び乾燥

64.17 g の上記のベヘン酸銀/ハロゲン化銀乳剤に以下の溶液又は液体を、攪拌しながら以下の順序で加えることにより実施例 2～5 及び比較実施例 1 のフォトサーモグラフィ記録材料のための乳剤層コーティング組成物を製造した：メタノール中の PHP の 11.5% 溶液を 0.56 g、続いて 2 時間の攪拌、メタノール中の臭化カルシウムの 11% 溶液を 0.14 g、続いて 30 分の攪拌、0.42 g の CBBA、99:1 のメタノール：トリエチルアミン中の SENS I の 0.2% 溶液を 0.92 g 及び 0.03 g の MBI、続いて 15 分間の攪拌、1.67 g の LOWINOX、0.35 g の TMPS、ならびに最後に 5.7 g の 2-ブタノール、続いて 15 分間の攪拌。

【0073】次いで、上記の下塗りされ、ハレーション防止層がコーティングされたPET-箔にコーティング組成物を、ハレーション防止層がコーティングされていない箔の側に72 μ mの湿潤層厚さまで、100 μ mの

Butvar™ B76
GEL
AgBr_{0.97}I_{0.03}
ベヘン酸
ベヘン酸銀
PHP
臭化カルシウム
LOWINOX
CBBA
SENSI
MBI
TMPS

保護層

実施例2～5及び比較実施例1のフォトサーモグラフィ記録材料のための保護層コーティング組成物は、56.06gの2-ブタノン及び5.2gのメタノールに4.08gのCAB及び0.16gのPMMAを溶解し、以下の固体を撹拌しながら以下の順序で加えることにより製造した：0.5gのフタラジン、0.2gの4

CAB
PMMA
フタラジン
4-メチルフタル酸
テトラクロロフタル酸
無水テトラクロロフタル酸

画像通りの露光及び熱処理

実施例2～5及び比較実施例1のフォトサーモグラフィ記録材料をSPECTRA DIODE LABSからの849nm単モード(single mode)ダイオードレーザービームに、その50mWが実際に記録材料に達する100mWの公称出力で、28 μ mのスポット直径(1/e²)を与えるように集中させ、14 μ mのピッチで50m/秒の速度においてウェッジフィルターを介し、0.15の光学濃度段階において光学濃度を0～3.0に変化させて走査して露光した。

【0075】121℃の温度に加熱されたドラム上で12秒間熱処理を行い、得られるウェッジ画像のD_{max}及びD_{min}値を、オルトフィルターを有するMACB

表3

実施例番号	D08のコーティング		画像特性		
	重量	[mg/m ²]	D _{max}	D _{min}	画像鮮鋭度
2	7		2.56	0.10	1
3	13		2.50	0.10	2
4	17		2.52	0.12	2
5	25		2.50	0.12	3

比較実施例番号

ブレード設定(bladesetting)においてドクターブレードコーティングし、それを乾燥棚においてアルミニウム板の上で80℃で5分間乾燥した後、以下の組成を有する層を得た：

8.67g/m²
0.03g/m²
0.21g/m²
0.10g/m²
5.51g/m²
0.064g/m²
0.015/m²
1.67/m²
0.42g/m²
0.00185g/m²
0.03g/m²
0.35g/m²

ーメチルフタル酸、0.1gのテトラクロロフタル酸、0.2gの無水テトラクロロフタル酸。

【0074】次いで乳剤層に保護層コーティング組成物を48 μ mの湿潤層厚さまで、70 μ mのブレード設定においてドクターブレードコーティングし、それを乾燥棚のアルミニウム板上で80℃において8分間乾燥した後、以下の組成を有する層を得た：

2.83g/m²
0.11g/m²
0.35g/m²
0.14g/m²
0.07g/m²
0.14g/m²

30 ETH™ TD904センシトメーターを用いて評価し、フォトサーモグラフィ材料に関するセンシトメトリ曲線を得、画像の鮮鋭度を以下の数値コードを用いて定量的に評価した：

0＝許容され得ない画像鮮鋭度
1＝劣った画像鮮鋭度
2＝許容され得る画像鮮鋭度
3＝優れた画像鮮鋭度

実施例2～5及び比較実施例1のフォトサーモグラフィ記録材料に関する画像特性評価の結果を表3にまとめる。

【0076】

33

34

1 0

これらの結果から、ハレーション防止裏引き層中への 25 mg/m² の D08 の挿入は優れた画像鮮鋭度を得ることを可能にするが、それを使用しないと許容され得ない画像鮮鋭度を与えることが明らかである。

【0077】実施例 6

約 780 nm の増感極大を有するように設計された従来のハロゲン化銀写真要素に属するゼラチン性裏引き層をコーティングした。第 1 の裏引き層は 25 mg/m² の色素、2 g/m² のゼラチン及び少量のコロイドシリカ

2.74 0.10 0

2 の裏引き層はゼラチン、ならびに従来の湿潤剤、艶消し剤及び硬膜剤を含んだ。

【0078】表 4 は未処理の新しいコーティングの λ_{\max} 及び 780 nm における光学濃度 (OD)、色素に関する安定性試験となる 57℃/34 RH において 3 日間処理した後の 780 nm における OD、ならびに残留汚染の決定のための従来のアルカリ性ヒドロキノン/フェニドン現像液中における 10 秒間の濯ぎ処理の後の 780 nm における OD の値を示す。

【0079】

表 4

色素番号	λ_{\max}	OD (830)	OD (830)	OD (830)
	新しい	新しい	3 日 57/34	10 秒現像液
D1	764	0.620	0.600	0
D2	802	0.430	0.410	0.135
D6	768	0.330	0.335	0
D7	805	0.405	0.335	0
D8	770	0.505	0.490	0
D9	802	0.390	0.365	0.19
D11	842	0.190	0.175	0.115
D12	804	0.310	0.290	0.21
D13	890	0.220	0.200	0.19
D14	790	0.560	0.520	0.095
D15	794	0.330	0.300	0.23
D16	758	0.110	0.120	0

表 4 から、780 nm における記録のために設計された写真材料に挿入するために最も興味深いハレーション防止色素は、それらのスペクトル分布、780 nm における濃度、安定性及び残留汚染の観点から D1、D8 及び D14 であることが明らかである。

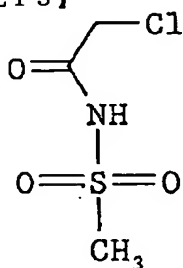
【0080】実施例 7：製造実施例

7. 1. 中間化合物 a (ICA) の製造

3.04 kg のクロロアセチルクロリド及び 2.425 kg のメチルスルホンアミドを 10.2 l の酢酸ブチル中で 8 時間還流させるまでゆっくり加温した。反応混合物を室温に冷却した後、得られる残留物を濾過した。残留物を 4 l の酢酸ブチルで洗浄した。3.24 kg の中間化合物 a (ICA) が得られた。収率は 74% であった。

【0081】

【化 13】



I C a

40

【0082】7. 2. 中間化合物 b (ICb) の製造

796 g の 2, 3, 3-トリメチルインドレニン及び 1716 g の ICA を 1 l のスルホラン中で 110℃ において 6 時間攪拌した。50℃ に冷却した後、6 l のアセトンを加え、混合物を室温で 12 時間攪拌した。得られる残留物を濾過し、アセトンで洗浄し、乾燥した。900 g の ICb が得られた。収率は 54% であった。

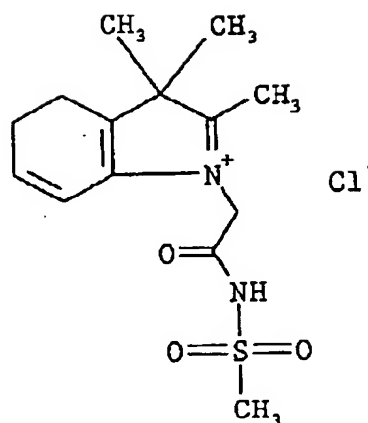
【0083】

【化 14】

50

35

36



I C b

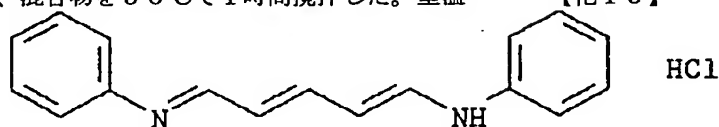
【0084】7. 3. 赤外色素D1の製造

7. 12 g の出発化合物 I (SC I ; 下記を参照されたい ; 合成は既知である) 、 4. 7 ml の無水酢酸及び 13. 9 ml のトリエチルアミンを 100 ml のアセトニトリル中で 15 分間攪拌した。次いで 16. 54 g の I C b を加え、混合物を 50℃ で 1 時間攪拌した。室温

に冷却した後、100 ml の蒸留水及び 10 ml の酢酸を加えた。形成される残留物を濾過し、50 ml のアセトンで洗浄した。13. 2 g の赤外色素 D1 が得られた。収率は 81% であった。

【0085】

【化15】



SC I

【0086】7. 4. 赤外色素D2の製造

7. 54 g の出発化合物 II (SC II ; 下記を参照されたい ; 合成は既知である) 、 3. 95 ml の無水酢酸及び 12. 6 ml の DBU を 40 ml のアセトニトリル中で 15 分間攪拌した。次いで 13. 89 g の I C b を加え、この混合物を室温で 3 時間攪拌した。50 ml

のメタノールを加え、得られる残留物を濾過した。残留物を 50 ml のアセトンで洗浄した。12. 4 g の赤外色素 D2 の DBU 塩が得られた。収率は 81% であった。

【0087】

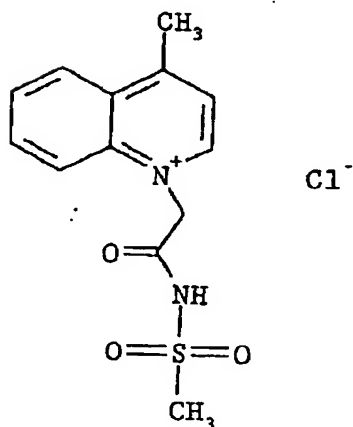
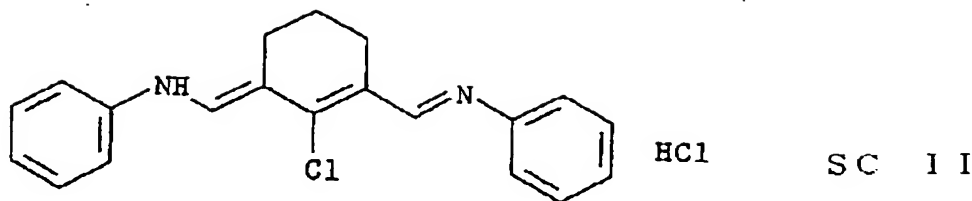
【化16】

30

40

50

38



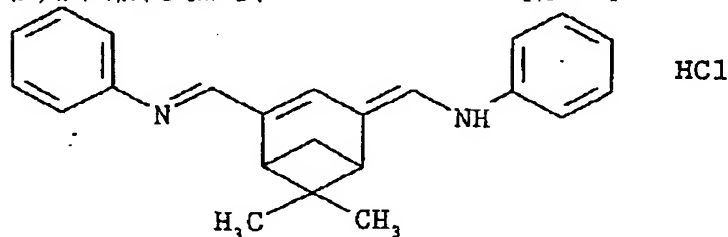
SC IV

【0088】7. 5 中間化合物 c (ICc) の製造
0.057 g の p- ートルエンスルホン酸一水和物及び
50 g の Myrtenal を 50 ml のエタノール中で
15 分間攪拌した。次いで 102 ml のオルト- 蟻酸-
エチルエステルを、温度を 50℃ より低く保ちながら加
えた。反応混合物を還流下で 3 時間攪拌した。室温に冷
却した後、ナトリウムメタノレート の 30% 溶液 0. 1
11 ml を加え、混合物を 15 分間攪拌した。30 mm 30
Hg の圧力で 100℃ において蒸留される留分を集め
た。この留分は Myrtenal のジエチルアセタール
であった。23. 2 ml の DMF を 0℃ に冷却した。次
いで 19. 6 ml の POCl_3 を加え、混合物を室温で
1 時間攪拌した。わずかに冷却しながら、50 ml の D

MF中の、上記の説明の通りにして得られた24.4gのMyrtenalのジエチルアセタールの溶液を加えた。反応混合物を30分間攪拌した。次いで100mlのメタノール及び75mlのアニリンを連続して加え、混合物を各回に30分間攪拌した。次いで混合物を1NのHCl溶液中に注ぎ、再び30分間攪拌した。形成される沈澱をブフナーロート上で濾過し、中性のpHが得られるまで水で洗浄した。次いで沈澱を110mlのメタノールに溶解し、880mlの酢酸エチルを加えた。沈澱を濾過し、酢酸エチルで洗浄した。25gのICcが得られた。収率は70%であった。

【 0 0 8 9 】

【化 1 7】



IC c

【0090】7. 6. 赤外色素D10の製造
記載された通りにして製造された3.65gの中間化合物ICc、1.88mlの無水酢酸及び6mlのDBUを30mlのアセトニトリル中で15分間攪拌した。次いで7.62gの出発化合物V(SCV; 下記を参照されたい; 合成はICbに類似)を加え、混合物を室温

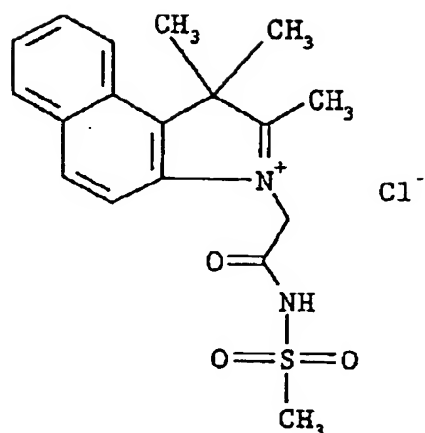
で24時間攪拌した。次いで50 mlのアセトン、30 mlの酢酸及び30 mlの蒸留水を加えた。沈澱を濾過し、50 mlのメタノールで洗浄した。4 gの赤外色素D10が得られた。収率は48%であった。

【0091】

【化18】

39

40



S C V

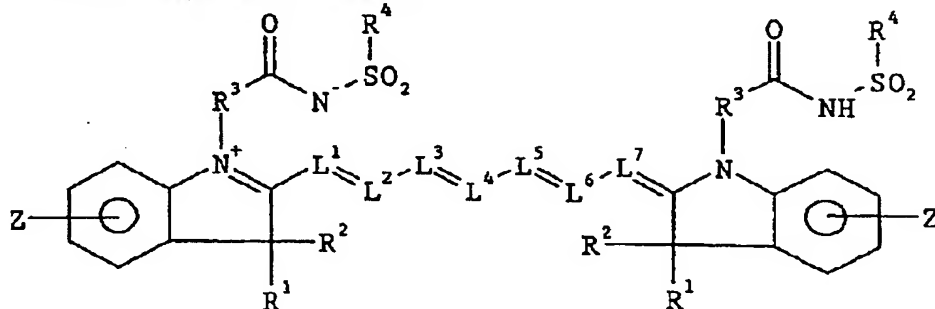
【0092】本発明の主たる特徴及び態様は以下の通りである。

【0093】1. 少なくとも1層の感光層及び場合により1層又はそれ以上の他の非-感光層を含み、該層の少

なくとも1層が下記一般式 (I) :

【0094】

【化19】



(I)

【0095】〔式中、Zは水素、あるいは1つ又はそれ以上の置換基、あるいは縮合芳香環、例えばフェニレンを完成させるために必要な原子を示し、R¹及びR²はそれぞれ独立して水素又は置換されていることができる低級 (C₁-C₃) アルキルを示し、R³は置換されていることができる低級 (C₁-C₃) アルキレンを示し、R⁴は置換されていることができるアルキル又はアリール基を示し、L¹-L⁷のそれぞれは置換されていることができるメチン基を示し、それらの置換基は一緒に結合してそれ自身が置換されていることができる追加的環を形成することができ、Yは水素又は1つもしくはそれ以上の置換基を示し、但し、化合物は最高で4つの酸性置換基を含む〕により示される赤外吸収性化合物あるいはそれらの外部塩を含むことを特徴とする感光材料。

【0096】2. 該材料がハロゲン化銀に基づく写真材料である上記1項に記載の感光材料。

【0097】3. 該材料がフォトサーモグラフィー材料である上記1項に記載の感光材料。

【0098】4. 該赤外吸収性化合物が該層の該少なく

とも1層にそのトリエチルアミン又はその1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデカー7-エン (DBU) 外部塩として導入される上記1~3項のいずれかに記載の感光材料。

【0099】5. 該赤外吸収性化合物が、感光層と同じ側に位置するが感光層より支持体から遠い非-感光層に導入され、フィルター色素として働く上記1~4項のいずれかに記載の感光材料。

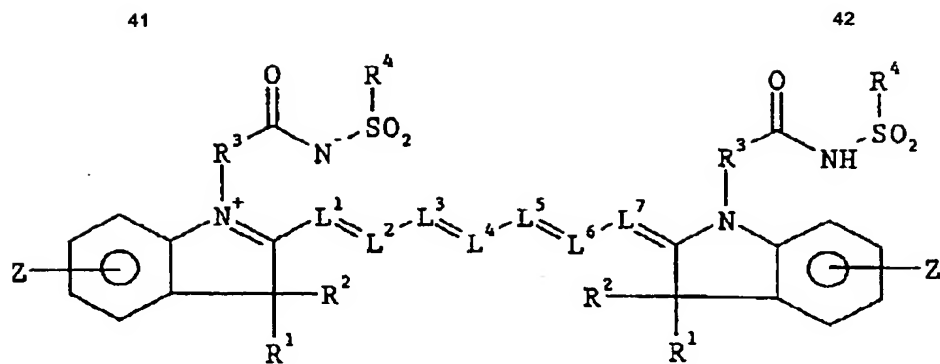
【0100】6. 該赤外吸収性化合物が感光層と支持体の間に位置する非-感光層又は裏引き層に導入され、ハレーション防止色素として働く上記1~4項のいずれかに記載の感光材料。

【0101】7. 該赤外吸収性化合物が該感光層自身に導入され、アキュタンス (acutance dye) 色素として働く上記1~4項のいずれかに記載の感光材料。

【0102】8. 下記一般式 (I) :

【0103】

【化20】



(I)

【0104】〔式中、Zは水素、あるいは1つ又はそれ以上の置換基、あるいは縮合芳香環、例えばフェニレンを完成させるために必要な原子を示し、R¹及びR²はそれぞれ独立して水素又は置換されていることができる低級（C₁—C₃）アルキルを示し、R³は置換されていることができる低級（C₁—C₃）アルキレンを示し、R⁴は置換されていることができるアルキル又はアリール基

を示し、L¹—L⁷のそれぞれは置換されていることができるメチン基を示し、それらの置換基は一緒に結合してそれ自身が置換されていることができる追加的環を形成することができ、Yは水素又は1つもしくはそれ以上の置換基を示し、但し、化合物は最高で4つの酸性置換基を含む〕により示される赤外吸収性化合物あるいはそれらの外部塩。